N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 6028

Article principal

recouvrant en partie

la THESE présentée

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A l'Université de Paris VI

par Mme Maryvonne BRIGODIOT - IGNAZI

Sujet de la thèse : Etude par spectrométrie de vibration de l'anthracène et de ses dérivés en 9 et 10, de l'acridine, des cations anthracénium et acridinium.

Soutenue le 13 février 1973

devant la Commission d'examen composée de

Melle	JOSIEN	Président
M.	DAUDEL	Examinateurs
M.	BASSELIER	
Melle	LEBAS	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.

A. O. 6028

Article principal

recouvrant en partie

la T H E S E présentée

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A l'Université de Paris VI

par Mme Maryvonne BRIGODIOT - IGNAZI

Sujet de la thèse : Etude par spectrométrie de vibration de l'anthracène et de ses dérivés en 9 et 10, de l'acridine, des cations anthracénium et acridinium.

Soutenue le 13 février 1973

devant la Commission d'examen composée de

Melle JOSIEN	Président
M. DAUDEL	Examinateurs
M. BASSELIER	
Melle LEBAS	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543920_0020

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1972, n° 6 p. 964

N° 132. — ÉTUDE VIBRATIONNELLE DE L'ACRIDINE ET DE L'ION ACRIDINIUM PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN. COMPARAISON AVEC L'ANTHRACÈNE (*),

par Maryvonne Brigodiot et Jeanne Marie Lebas.

(Laboratoire de recherches de spectrochimie moléculaire, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e, Laboratoire de Chimie Physique du CNRS, 2, rue Henri-Dunant, 94-Thiais.)

(Manuscrit reçu le 8.2.72.)

SOMMAIRE

L'attribution des vibrations fondamentales de l'acridine et des halogénures d'acridinium $C_{13}H_9NH^+(D^+)$ ... X (X=Br, Cl) est proposée à partir des spectres infrarouges et Raman (100-3 100 cm^{-1}). L'interprétation des différences spectroscopiques observées entre anthracène, acridine et ions acridinium est recherchée. L'influence des modifications électroniques évaluée sur quelques fréquences ne dépasse pas 2 %.

SUMMARY

An assignment of acridine and acridinium $C_{13}H_9NH^+(D^+)$ ... X(X = Br, Cl) is proposed from infrared and Raman spectra (100-3 100 cm^{-1}). An interpretation of spectroscopic differences observed between anthracene, acridine and acridinium ion is given. Influence of electronic modifications determined for some frequencies does not exceed 2 %.

Introduction.

A la suite de notre étude de l'anthracène et de ses dérivés substitués en 9 et 9, 10([1, 2, 3]) où nous avons essayé de caractériser les différentes parties du noyau anthracénique, il nous a paru intéressant d'interpréter de la même façon, les spectres infrarouges et Raman de l'acridine et de l'ion acridinium et d'examiner les modifications spectrales apportées par la présence dans le cycle de l'atome d'azote et par la protonation de celui-ci. D'autre part, les résultats concernant les liaisons N — H ... X des halogénures d'acridinium AH^+X^-, AD^+X^- (X = Br, Cl) pourraient être comparés à ceux déjà obtenus pour d'autres bases aromatiques azotées ([4, 5]).

Dans la littérature sont publiés des travaux effectués uniquement en infrarouge. Une attribution de l'acridine entre 200 et 700 cm^{-1} ([6a]) et entre 700 et 1 000 cm^{-1} ([6b]) a été proposée par analogie avec l'anthracène et quelques-uns de ses dérivés. Plus récemment, un spectre ([7]) et un relevé de fréquences ([8]) de l'acridine ont été publiés; ils ne sont pas totalement en accord avec nos résultats. Il en est de même des spectres des chlorures d'acridinium hydrogénés et deutériés donnés dans une étude de la protonation de composés N-hétérocycliques à noyaux condensés ([7]); dans cette étude les composés n'ont pas été isolés.

Résultats expérimentaux.

Les fréquences infrarouges et Raman des composés ont été mesurés entre 100 et 3 100 cm^{-1}, pour les différents états observés (conditions expérimentales); cependant généralement les fréquences d'un seul état ont été relevées : pour l'acridine les fréquences infrarouges et Raman de la solution (fig. 1), pour les halogénures d'acridinium les fréquences infrarouges et Raman de l'état solide à température ordinaire (fig. 2, 3).

Pour l'acridine et les bromures d'acridinium, les fréquences attribuées aux vibrations fondamentales sont rassemblées dans les tableaux I (100-1 650 cm^{-1}) et II (2 900-3 100 cm^{-1}), où figurent aussi pour comparaison les attributions des vibrations fondamentales de l'anthracène. Pour les composés AH^+Cl^- et AD^+Cl^-, toutes les fréquences sont relevées dans l'appendice avec une indication d'intensité relative, et les vibrations fondamentales sont attribuées.

Pour l'acridine solide, à température ordinaire, de très nombreux doublets de fréquences infrarouges très proches, sont observés, ils sont vraisemblablement imputables à un effet de corrélation. Pour les halogénures d'acridinium des doublets sont surtout observés à une température voisine de — 180 °C, ils sont moins nombreux que pour l'acridine. Les fréquences Raman de la solution dans l'eau des halogénures d'acridinium sont peu différentes de celle de l'état solide.

(*) Ce travail fait partie de la thèse de doctorat ès Sciences physiques de Maryvonne Brigodiot, n° AO 6028, CNRS, 26 rue Boyer, Paris, 20e.

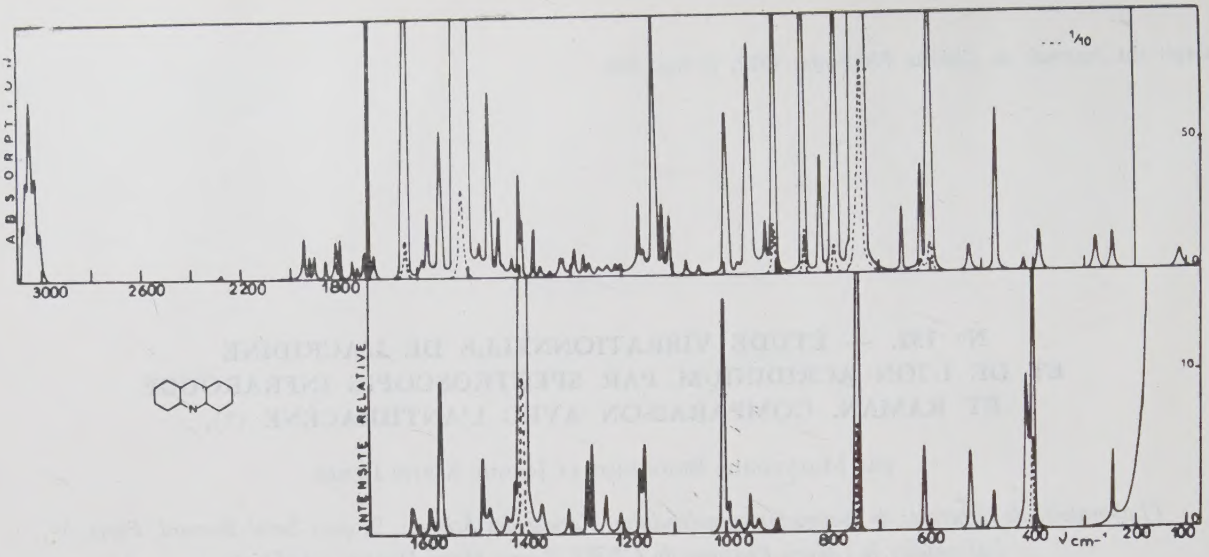


Fig. 1. — Spectres infrarouge et RAMAN de l'acridine en solution.
Les intensités relatives des raies RAMAN sont rapportées à la vibration 14 notée 100.

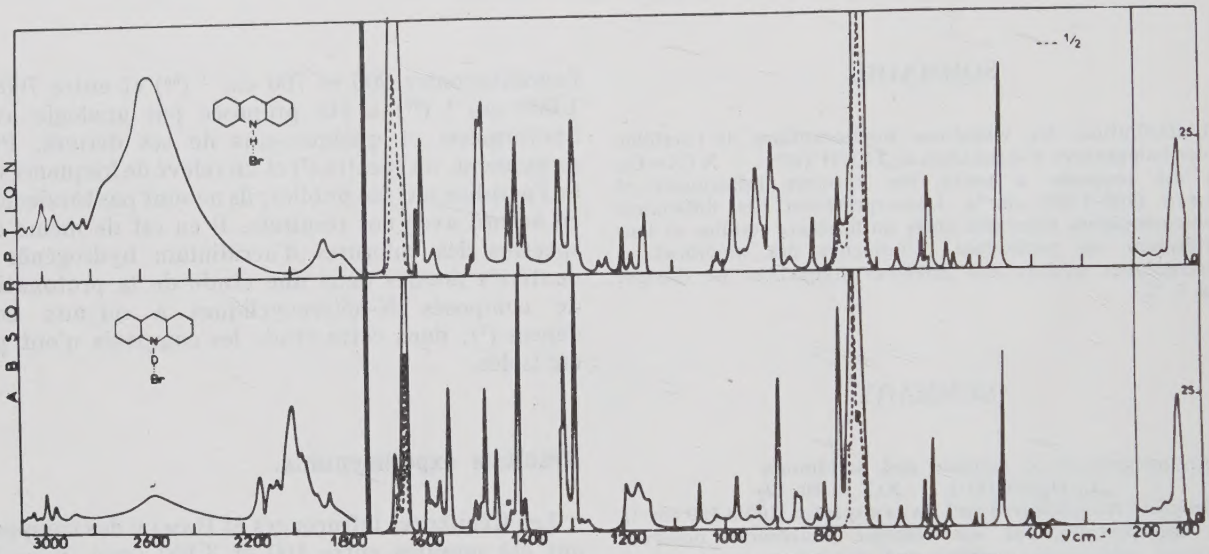


Fig. 2. — Spectres infrarouges des bromures d'acridinium AH^+Br^- et AD^+Br^- solides.
Les intensités relatives des bandes infrarouges sont rapportées à la vibration 11 notée 100.

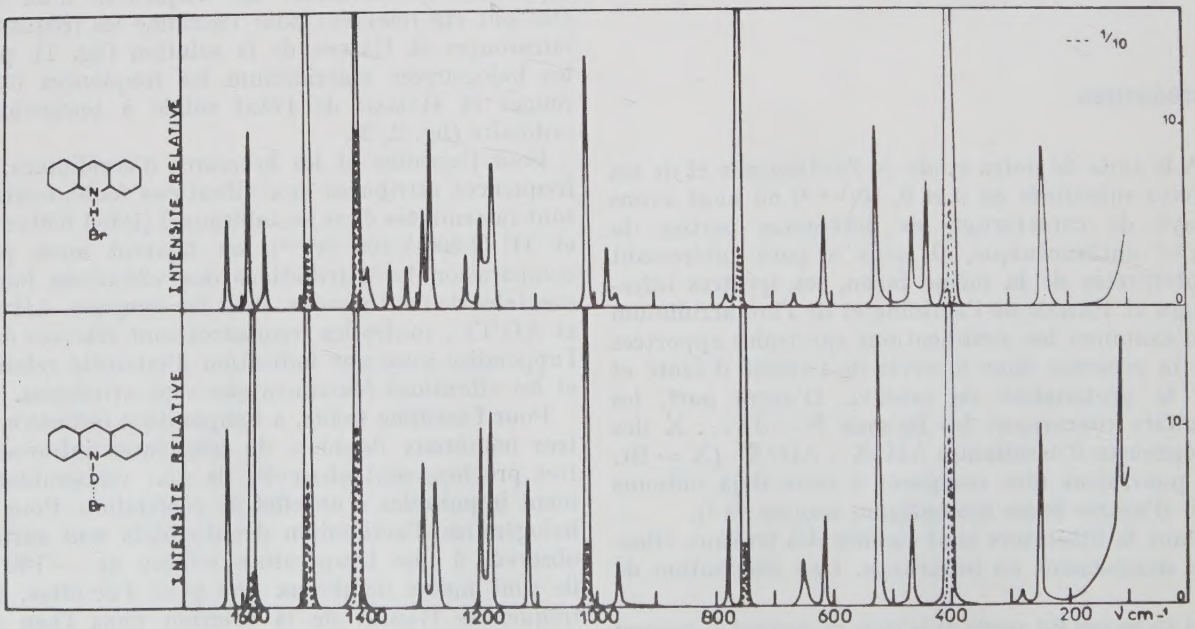


Fig. 3. — Spectres RAMAN des bromures d'acridinium AH^+Br^- et AD^+Br^- solides.
Les intensités relatives des raies RAMAN sont rapportées à la vibration 14 notée 100.

TABLEAU I

Fréquences fondamentales infrarouges et Raman, de l'acridine et des bromures d'acridinium AH^+Br^-, AD^+Br^-.

Région 100-2 900 cm^{-1}.

Les fréquences de l'anthracène figurent pour comparaison.

	Anthracène		Acridine		Bromures d'acridinium AH^+Br^-		AD^+Br^-	
	IR	R	IR	R	IR	R ○	IR	R
Vib. ext.			121 *	124 *		125		
NH...X					117		120	
γC-C(N)(E)B_{3u}, B_1	105 ▲		108 (7)	111 *	107 ép	110 Δ		111
γC-C(N)A_u, A_2		139 *	139 *	141 *	148 ▲		148 ▲	
γC-C(N)B_{3u}, B_1	166 *		156 *	156 *	168 ▲		169 ▲	
δC-C(N)B_{1u}, A_1	234 (13)		240 (14)	237	247 ▲	244	242 ▲	248
γC-C(N)B_g, A_2		236		237	230 ▲			
γC-C(N)B_{2g}, B_1		288 *	275 (12)	276 □	280 ▲		280 ▲	280
δC-C(N)B_{3g}, B_2			417 (3)	414	410 ▲	409	407	406
c A_g, A_1		390 P	401 *	401 P	401 ▲	402 P	400 ▲	402
16 b, B_{3u}, B_1	468 (300)		469 (62)	476	464	465	454	
16 b, B_{1g}, A_2		473	477 *	481 *	469 ▲	465	469 ▲	466
c' B_{3g}, B_2		523	523 (10)	521	526	524	520	521
16a A_u, A_2			581 *	579 □	569 ▲		579	
16a B_{2g}, B_1					565		564	
c B_{2u}, B_2	599 (60)		600 (100)	602 *	600		597	
δC-C(N)A_g, A_1	621 *	624 *	617 (41)	616 P	615	614 P	611	612
c' B_{1u}, A_1	652 (5)		655 (25)	656 □	660	662	656	656
11 B_{1g}, A_2			712 ép	711 □	706 ép			
γN-D B_1							739	
11 B_{3u}, B_1	727 (1000)		735 (>10)		735		746	
d A_g, A_1	748 ép	753 P	744 ép	744 P	750	755 P	754 ép	750
4 A_u, A_2		760 ép	762 ép(10)	767 □	767 ▲		762 ép	
4 B_{2g}, B_1	775 ép	775	785 (110)		775 ;	776	777	776
d B_{2u}, B_2	809 *		814 (45)	814 □	} 825		804	
10b B_{2g}, B_1	860 *		851 (169)	850 □			856	
10b A_u, A_2			861 *		865		864	
γC-H B_{3u}, B_2	876 (500)		905 (181)		902		897	
γN-H B_1					932			
d' B_{3g}, B_2		901 *	921 (21)		918 ép			
d' B_{1u}, A_1	907 (15)		901 *	901 P	894 ▲		897	
17b B_{1g}, A_2		948		939	954		951	
17b B_{3u}, B_1	958 (90)		955 (84)	955	979	977	979	
5 A_u, A_2	980 *		985 *			963		966
5 B_{2g}, B_1			974 (9)	975	979	977	973 ép	
18b B_{2u}, B_2	999 (40)		999 (62)	995	1007		1000	
18b A_g, A_1		1007 P		1009 P	1013	1013 P	1013	1015
δC-H B_{2u}, B_2 B_{3g}, B_2	1063 (4)	1102 *	1109 (23)	1109 □				1117
δN-D B_2							1051	
9b B_{1u}, A_1	1146 (39)		1140 (108)	1140 □	1150		1145	
15 B_{2u}, B_2	1166 (21)		1123 (27)		1156		1169	
15 A_g, A_1		1159 P	1158 (9)	1161 P	1176	1174 P	1176	1176
9b B_{3g}, B_2		1180	1168 (28)	1170	1192	1192	1192	1194
3 B_{3g}, B_2	1230 (5)	1223	1232 (4)	1236	{ 1226 1241	1218	1266	
9a A_g, A_1		1260 P	1266 (5)	1266 P	1278	1278 P	1276	1272
3 B_{1u}, A_1	1271 (21)		1274 (8)	1275 P	1292	1291	1291	1292
e' B_{1u}, A_1	1316 (32)		1317 (7)	1313 P	1317	1315	1312	
e' B_{3g}, B_2		1334	1360 (4)	1363	1350	1346		
e B_{2u}, B_2	1344 (8)		1373 (18)	1373 ép	1383	1381	1388	
δN-H B_2					1417	1417 ép?		
14 B_{2u}, B_2	1398 (9)	1398 ép	1397 (21)		} 1400		} 1400	
14 A_g, A_1		1402 P	1402 (40)	1401 P		1400 P		1403
19a B_{1u}, A_1	1447 (35)		1464 (72)	1464 P	1469		1466	
19b B_{2u}, B_2	1455 (16)		1441 (23)		1475		1445	
19b A_g, A_1		1478 P	1480 (13)	1478 P	1487	1486 P	1483	1486
19a B_{3g}, B_2	1497 (1)	1492	1516 (326)	1515 *	1560	1559	1539	
8a B_{2u}, B_2	1538 (25)		1578 (25)	1579	1595		1556	
8a A_g, A_1	1560 *	1559	1556 (57)	1558	1585	1582	1580	1579
8b B_{3g}, B_2	1632 (6)	1633	1627 ép		1638		1636	
8b B_{1u}, A_1	1625 (31)		1622 (143)	1622	1626 ép	1623	1623	1624
ν N-H(D) A_1					2540		1990	

Les fréquences des bandes infrarouges de l'anthracène et de l'acridine sont suivies du coefficient d'extinction moléculaire apparent.

Δ Fréquence relevée sur le spectre obtenu à basse température.

* Fréquence relevée sur le spectre du solide uniquement.

□ Raie faible relevée sur le spectre du composé fondu.

○ Polarisation mesurée sur le spectre du composé en solution dans l'eau.

Structure et dénombrement.

L'acridine est polymorphe ([9, 10]); selon les conditions expérimentales de cette étude (purification par sublimation sous vide) le composé étudié ne contiendrait que des formes anhydres. L'étude cristalline complète de l'une d'elles (acridine III) montre que la molécule dans le cristal n'est pas rigoureusement plane et occupe un site de groupe C_1. Le groupe facteur est isomorphe du groupe C_{2h}. L'observation de doublets infrarouges, signalés ci-dessus, pour l'état solide, est compatible avec cette structure. Les attributions de l'acridine proposées ici reposent principalement sur les résultats obtenus en solution et à l'état liquide; en hypothèse de travail, la molécule a été supposée plane et de symétrie C_{2v}.

La structure cristalline et moléculaire des sels d'acridinium n'est pas connue, mais celle du chlorure de pyridinium ([11]) montre que l'ion $C_5H_5NH^+$ isolé est de symétrie C_{2v} comme la molécule de pyridine libre. Nous avons admis cette symétrie pour l'ion acridinium.

Avec ces hypothèses les 63 vibrations de l'acridine se classent en : 22 A_1, 9 A_2, 11 B_1, 21 B_2 et les vibrations des ions acridinium en : 23 A_1, 9 A_2, 12 B_1, 22 B_2; trois de ces vibrations sont νNH(D) A_1, δNH(D) B_2 et γNH(D) B_1. Comme nous l'avions envisagé pour l'anthracène et ses dérivés, nous considérons en première approximation, la molécule d'acridine et l'ion acridinium comme formés de deux noyaux benzéniques orthodisubstitués et d'une partie centrale, étant bien entendu cependant que des interactions existent entre les vibrations dénombrées de ces différentes parties.

Les vibrations du noyau acridinique sont désignées (tableau I) comme celles du noyau anthracénique ([1, 2]) :

— pour les noyaux extrêmes, notation des vibrations du benzène de Wilson pour les vibrations peu variables et notations *c*, *d*, *e*, *c'*, *d'*, *e'*, pour les vibrations résultant de couplages plus ou moins importants entre certaines vibrations de squelette des noyaux orthodisubstitués et les vibrations νC — C(N) de la partie centrale; à chacun de ces modes d'un noyau orthodisubstitué, correspondent deux vibrations de la molécule de types de symétrie différents, 14 (A_1), 14 (B_2), *c* (A_1), *c* (B_2);

— pour la partie centrale, notations νCH, δCH, γCH, δC — C(N), γC — C(N); la vibration γC — C(N)(E) est une vibration de squelette qui résulterait de mouvements d'ensemble des différentes parties.

Attribution.

Région 100-2 900 cm^{-1}.

Nous discuterons l'attribution des vibrations fondamentales par type de symétrie, L'attribution des vibrations du cycle est facilitée par la proximité des fréquences avec celles de l'anthracène; celles des vibrations N — H(D) découle de la comparaison des spectres des halogénures deutériés et hydro-

génés; les fréquences de ces vibrations seront comparées à celles des halogénures de pyridinium ([4]).

On attribuera de plus les vibrations νNH ... X observées dans le domaine de fréquences étudié.

Vibrations du cycle et vibrations NH(D).

Type A_1.

Les attributions des vibrations de ce type sont fondées sur la polarisation des raies Raman. Les 8 vibrations issues du type A_g de l'anthracène correspondent à des raies fortement polarisées, la vibration 8*a* faisant seule exception, comme dans l'anthracène. Les 8 vibrations, de type B_{1u}, dans l'anthracène sont toutes observées en Raman et quatre d'entre elles apparaissent polarisées; c'est le cas de la raie à 1 464 cm^{-1} attribuée à la vibration 19*a*; on remarque alors que la fréquence 19*a* (A_1) est supérieure à la fréquence de la vibration 19*b* (B_2); il en est de même, selon les mesures de dichroïsme, pour les vibrations correspondantes des D_{10} ([12]), 9,10 D_2 ([13]) et 9 CN-anthracènes ([14]), contrairement à l'attribution proposée pour l'anthracène (*).

Pour les halogénures d'acridinium, les mêmes remarques que pour l'acridine s'appliquent aux spectres Raman; cependant parmi les vibrations issues du type B_{1u} de l'anthracène, 3 d'entre elles ne sont pas observées, les autres correspondent à des raies faibles dont le facteur de dépolarisation n'a pu être déterminé.

Les vibrations νNH ont été attribuées à des bandes infrarouges larges centrées à 2 540 cm^{-1} pour le bromure d'acridinium et à 2 400 cm^{-1} pour le chlorure; la vibration νND du bromure d'acridinium a été affectée au massif de bandes infrarouges dont le maximum principal est à 1 990 cm^{-1}, celle du chlorure à 1 905 cm^{-1}. Aucune raie Raman n'est observée à ces fréquences. Pour les bromures et chlorures de pyridinium respectivement, les fréquences νNH sont centrées à 2 800 et 2 450 cm^{-1} et les fréquences νND à 2 150 et 1 960 cm^{-1}.

Type A_2.

Pour l'acridine, aux vibrations de type A_2 sont affectées des raies Raman peu intenses; il leur correspond parfois des bandes infrarouges faibles pour l'état solide; seule la vibration 4 apparaît (*ep*, $\varepsilon = 10$) sur le spectre infrarouge du composé en solution.

Les vibrations de ce type des halogénures d'acridinium ont été rarement observées en Raman; en infrarouge elles ont peu d'intensité et ne sont souvent observées qu'à une température voisine de — 180 °C.

(*) Dans le cas de l'anthracène, le doublet 19*a*, 19*b* vers 1 450 cm^{-1} que nous observons dans la solution, n'a pas été résolu dans les travaux utilisant le dichroïsme ([15]) et le type de symétrie B_{1u} a été attribué à l'unique absorption observée; aussi avons-nous affecté au mode 19*a*(B_{1u}) la bande la plus intense du doublet (de fréquence la plus basse) présentée par la solution.

Type B_1.

Aux 6 vibrations de l'acridine issues du type B_{3u} de l'anthracène, correspondent des bandes souvent intenses comme dans l'anthracène. La symétrie plus faible de la molécule d'acridine permet d'observer en infrarouge 4 des 6 vibrations de types B_{2g} de l'anthracène; certaines (4 et 10*b*) sont intenses.

Les vibrations de l'ion acridinium apparaissent par référence à la vibration 11, avec une intensité infrarouge souvent supérieure à celle de l'acridine; cependant les vibrations γC — C de basses fréquences n'ont été observées que sur le spectre du solide à basse température; la vibration 17*b* a été attribuée à la bande la plus intense de la région 940-980 cm^{-1} par comparaison avec l'acridine, bien que sa fréquence soit plus élevée que celle de l'acridine.

Les vibrations γNH des composés AH^+Br^- et AH^+Cl^- sont affectées à des bandes respectivement à 932 et 943 cm^{-1}; ces vibrations ont été situées à fréquences voisines dans les halogénures de pyridinium (912-945 cm^{-1}). Pour les composés deutériés apparaît, à une fréquence très voisine mais inférieure à celle de la vibration 11 (739, 741 cm^{-1}), une bande ou un fort épaulement qui peut correspondre à la vibration γND; le rapport isotopique serait de 1,27. Par ailleurs sur les spectres des halogénures d'acridinium hydrogénés et deutériés apparaît à fréquence supérieure à celle de l'absorption de la vibration 11, un épaulement que l'on peut interpréter comme un effet de corrélation affectant cette dernière vibration; on remarque que pour les composés hydrogénés la fréquence de cet épaulement coïncide avec celle proposée pour la vibration γND, ce qui s'explique par la fréquence plus basse de la vibration 11 des composés hydrogénés. Les vibrations γND des chlorure et bromure de pyridinium ont été observées à des fréquences nettement supérieures (800 et 810 cm^{-1}) vraisemblablement à cause de couplages.

Les vibrations γNH(D) sont sans doute responsables des variations d'intensité et des déplacements de fréquence de certaines vibrations situées dans leur domaine de fréquence. En particulier, dans le cas du dérivé bromé, la vibration γNH produirait l'abaissement de fréquence de la vibration 10*b* et serait elle-même repoussée vers les hautes fréquences, ce qui expliquerait sa proximité avec la vibration γNH du composé chloré; de même dans les halogénures d'acridinium deutériés il faut sans doute imputer à la présence de la vibration γND, l'élévation de fréquence de la vibration, 11, l'abaissement de fréquence de la vibration 16*b* et l'augmentation relative d'intensité de la vibration 4.

Type B_2.

La plupart des 17 vibrations B_2 de l'acridine qui sont de type B_{2u} ou B_{3g} dans l'anthracène sont observées en Raman. En infrarouge les vibrations de l'acridine issues du type B_{2u} de l'anthracène correspondent à des bandes plus intenses que dans l'anthracène à l'exception des vibrations 8*a* et *c*;

toutes les vibrations issues du mode B_{3g} sont observées en infrarouge, la vibration 19*a* ayant une intensité très forte.

Sur les spectres RAMAN des halogénures d'acridinium, plus difficiles à obtenir que ceux de l'acridine, les raies des vibrations de ce type sont moins fréquemment observées. En infrarouge toutes les vibrations de type B_2 ont des intensités relatives généralement supérieures à celles de l'acridine. Les fréquences proposées diffèrent parfois notablement de celles de l'acridine.

La vibration δND est attribuée à une bande à 1 050 cm^{-1} des composés AD^+Br^-, AD^+Cl^-, absente des spectres des composés hydrogénés. La vibration δND des chlorure et bromure de pyridinium a été observée respectivement à 928 et 930 cm^{-1}.

La vibration δNH semble responsable de la bande à 1 417 cm^{-1}; le rapport isotopique élevé est le même que pour les halogénures de pyridinium ([4]).

Quelques différences spectrales observées entre les halogénures d'acridinium hydrogénés et deutériés sont imputées principalement aux couplages avec les vibrations δNH(D) : la vibration δND produirait l'élévation de fréquence de la vibration 15, la vibration δNH, les élévations de fréquence des vibrations 19*a*, 19*b* et 8*a*, l'abaissement de fréquence de la vibration 3, l'augmentation d'intensité de la vibration *e*.

Vibration νNH ... X.

L'attribution proposée pour la vibration νNH(D) ... X est faite par comparaison avec les halogénures de pyridinium ([4]); la forte intensité infrarouge, la valeur de la fréquence et la grande variation de celle-ci avec la nature de l'halogène $\left(\frac{\nu NH \ldots Br}{\nu NH \ldots Cl} \sim \sqrt{\frac{m_{Cl}}{m_{Br}}}\right)$ sont en accord avec ce qui a été observé pour ces composés.

Région 2 900-3 150 cm^{-1}.

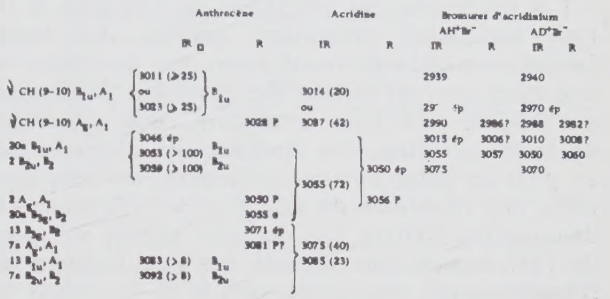
L'essai d'attribution des vibrations νCH de l'acridine s'appuie particulièrement sur l'interprétation effectuée pour l'anthracène (tableau II). Pour ce composé nous avons précisé et modifié partiellement l'attribution proposée antérieurement ([1]), grâce à la comparaison rendue possible récemment entre données infrarouges et RAMAN des D_{10} ([12, 16]) et 9-10 D_2 ([10, 13]) (*) anthracènes; cette comparaison conduit à situer les vibrations νCH des vibrateurs et 9 et 10 à des fréquences inférieures à celles des autres vibrations νCH; l'attribution s'appuie de plus sur les résultats obtenus pour les dérivés orthodisubstitués du benzène ([17]).

Pour l'acridine, on observe sur le spectre RAMAN une seule raie large et un épaulement; nous attribuons cette raie, qui est polarisée, à la vibration 2 (A_1) et nous proposons pour la vibration 20*a* (A_1) l'épaulement important vers 3 050 cm^{-1}. Les autres

(*) Spectre RAMAN du 9-10 D_2 anthracène (résultats personnels non publiés).

TABLEAU II

Région 2 900-3 100 cm^{-1}. *Fréquences infrarouges et Raman de l'acridine et des bromures d'acridinium* AH^+Br^-, AD^+Br^-; *Comparaison avec l'anthracène (les fréquences des bromures d'acridinium ne sont pas attribuées).*



Les fréquences des bandes infrarouges de l'anthracène et de l'acridine sont suivies du coefficient d'extinction moléculaire apparent.

Les types de symétrie indiqués résultent de mesures de dichroïsme ([15]).

vibrations sont attribuées à 4 bandes du spectre infrarouge par rapprochement avec les fréquences de l'anthracène.

Les spectres RAMAN des halogénures d'acridinium hydrogénés et deutériés, particulièrement difficiles à obtenir dans cette région présentent une seule raie vers 3 060 cm^{-1}. Les spectres infrarouges très peu différents les uns des autres pour les halogénures hydrogénés et deutériés montrent des maxima vraisemblablement d'intensité très faible à des fréquences voisines des fréquences de l'acridine ainsi que des bandes plus importantes à des fréquences inférieures; les bandes les plus intenses (2 939, 2 990 cm^{-1}) sont aux fréquences des vibrations de combinaison $8b\,(A_1) + e'\,(A_1)$, $8b\,(B_2) + e'\,(B_2)$. Il est difficile d'interpréter ces résultats; en effet, il semble que les vibrations νCH verraient leur intensité très diminuée sans variation de fréquence, les vibrations de combinaison seraient fortes et peut-être exaltées par les vibrations νNH(D) malgré l'éloignement en fréquence de ces dernières.

Discussion.

En première approximation nous avons considéré que la molécule d'acridine en solution et l'ion acridinium ont une structure respectant presque la symétrie C_{2v}; les résultats expérimentaux de la région 100-1 650 cm^{-1}, à la précision des mesures près, sont en faveur de cette hypothèse; en effet, pour l'acridine en solution toutes les raies polarisées, à l'exception d'une non attribuée à une vibration fondamentale (1 414 cm^{-1}), sont affectées à des vibrations de type A_1. Dans cette même région spectrale, sur les 9 vibrations de type A_2, seule la vibration 4 a été observée faiblement en solution bien que les solutions aient permis de déceler des bandes très faibles ($\varepsilon = 1$). Par contre, la presque totalité de ces vibrations est observée pour l'état

solide. Pour les halogénures d'acridinium, on n'a pas affecté de raie polarisée à des vibrations de type autre que le type A_1; quant aux vibrations de type A_2, elles ne sont généralement observées en infrarouge que pour le solide à froid.

Les fréquences des vibrations de l'acridine et de l'ion acridinium présentent souvent des écarts faibles avec celles de l'anthracène; ces variations de fréquence peuvent résulter des couplages particuliers à l'acridine et à l'ion acridinium entre vibrations de même symétrie, des modifications électroniques et, pour les halogénures d'acridinium, des couplages entre des vibrations du noyau et les vibrations de déformation NH(D). Ces derniers, relevés au cours de l'attribution, ont produit des modifications de fréquences qui atteignent parfois 3 %. Dans la comparaison anthracène-acridine, il est difficile de déterminer la contribution respective des couplages vibrationnels et de la modification électronique apportée par l'atome d'azote sur les déplacements de fréquence. Cependant, les élévations de fréquence de quelques vibrations : $\delta C - C$ (B_{1u}, A_1), *e*, 19*a*, de type A_1; $\gamma C - C$ de type B_1; *d*, *d'*, de type B_2 ne paraissent pas s'expliquer par des couplages vibrationnels; de plus dans le type B_2, les vibrations *e* et *e'* manifestent une augmentation de fréquence de l'ordre de 2 %, plus importante que celles observées sur les vibrations voisines; ce déplacement semble être dû principalement au remplacement des liaisons C — C par les liaisons C — N. Dans la comparaison halogénure d'acridinium-acridine, des différences de fréquence peuvent être attribuées à l'effet électronique de la protonation de l'azote. La plupart des vibrations de type A_1 de fréquence inférieure à 1 650 cm^{-1} vraisemblablement peu perturbées par les vibrations νNH(D), ont des fréquences qui s'élèvent de 1 à 1,6 %, les autres étant pratiquement inchangées. Dans les types B_1 et B_2 des vibrations de fréquences identiques dans les halogénures d'acridinium hydrogénés et deutériés ne semblent pas affectées par des couplages avec des vibrations de déformation NH, ND et peuvent être comparées à celles de l'acridine, ce sont : la vibration $\gamma C - C$ à 168 cm^{-1} et les vibrations 4 et 17*b* de type B_1, les vibrations 9*b*, *e* et 8*b* de type B_2; les variations de fréquences généralement de 1 à 2 %, sont des élévations sauf pour la vibration 4 (B_1); la variation de fréquence de la vibration $\gamma C - C$ atteint 7 %, il se pourrait que cette vibration soit déplacée par un couplage avec une vibration de réseau. En résumé, pour l'acridine par rapport à l'anthracène, de même que pour les halogénures d'acridinium par rapport à l'acridine, les écarts correspondant aux modifications électroniques sont principalement des augmentations de fréquence qui concernent aussi bien les vibrations des noyaux extrêmes que les vibrations affectées plus particulièrement à la partie centrale. L'effet sur les fréquences de la protonation de l'acridine, bien que plus faible (8*a* : 1,6 %) se rapproche de celui de la protonation de la pyridine ([4]) (8*a* : 3 %); sa moindre importance dans le cas de l'acridine est vraisemblablement due à sa répartition sur une molécule plus grande. Rappelons que, dans la comparaison entre *o*-xylène et anthracène nous avions observé un abaissement des fréquences 8*a* et une augmentation des fréquences *d* et *e* de l'anthracène que nous proposions de relier à une décharge électronique des noyaux benzéniques extrêmes au profit de la partie centrale.

Les intensités des bandes infrarouges de l'acridine correspondant à des vibrations de type A_1 et B_2 sont souvent plus grandes que celles des vibrations correspondantes de l'anthracène de type B_{1u} et B_{2u}, cet effet est généralement plus marqué dans les halogénures d'acridinium; pour ces vibrations, il semble qu'on puisse relier ces augmentations d'intensité à un moment de transition croissant avec le moment dipolaire des composés ([18]). En Raman, nous avions remarqué pour l'anthracène et ses dérivés le caractère particulier de la vibration νC — C, 14, à laquelle correspond la raie la plus intense du spectre; ce caractère est conservé pour l'acridine et les halogénures d'acridinium.

Dans la comparaison entre les halogénures d'acridinium et de pyridinium, on remarque que, pour les halogénures d'acridinium, les constantes de forces des liaisons NH calculées dans l'approximation d'un vibrateur diatomique isolé sont inférieures (18-14 %, bromures, 3-6 % chlorures), alors que les constantes de forces des liaisons hydrogènes calculées sur les fréquences attribuées à la vibration νNH ... X considérée comme une vibration de translation sont supérieures (4 % bromures) ou identiques (chlorures).

Ces résultats montrent la différence d'aptitude de l'azote des deux molécules à se protoner. Ils sont à rapprocher des moments dipolaires, des p_{ka} et des calculs de densité des charges électroniques de l'acridine et de la pyridine ([19]); ces différentes données restent voisines pour les 2 molécules mais les sens de variation ne concordent pas toujours, ceci peut s'expliquer par la complexité des différents phénomènes mis en jeu.

Condidions expérimentales.

Composés.

L'acridine (produit Fluka) a été purifiée par sublimation sous vide.

Les sels d'acridinium AH^+Br^-, AH^+Cl^- ont été préparés par barbottage d'un courant de gaz bromhydrique ou chlorhydrique (fourni par Matheson) dans une solution d'acridine dans CCl_4. Les dérivés AD^+Cl^- et AD^+Br^- sont obtenus à partir des sels hydrogénés par échange dans l'eau lourde; les taux de deutération sont au moins de 90 %. Ces composés très hygroscopiques ont été manipulés en caisson étanche desséché par le pentachlorure de phosphore. Il découle de la méthode de préparation ainsi que de l'analyse des spectres que les halogénures deutériés ne sont deutériés que sur l'azote.

Les bromure et chlorure d'acridinium sont de

couleur jaune; ils fondent avec décomposition, respectivement à 267 et 256°. La microanalyse a donné (%) : AH^+Cl^- : C 72,03 théor : (72,40), H 4,86 (4,60), N 6,81 (6,50), Cl 16,70 (16,50); AH^+Br^- : C 60,01 (60,00), H 4,18 (3,85), N 5,55 (5,38), Br 30,83 (30,77).

Spectres.

Infrarouge.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 225 entre 3 200 et 200 cm^{-1} et sur un appareil BECKMAN IR 11 entre 250 et 100 cm^{-1}.

L'acridine a été observée à l'état solide en suspension dans le nujol et le fluorolube et en solution dans CS_2, CCl_4 et C_2Cl_4. Les halogénures d'acridinium ont été étudiés à l'état solide en suspension dans le nujol et le fluorolube à température ordinaire et à température voisine de — 180 °C.

Raman.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre CODERG PH 1, équipé d'un laser Spectra-physics He, Ne d'une puissance de 70 mw pour la raie 6 328 Å. L'acridine a été étudiée dans les états solide, fondu sous atmosphère d'azote, solution dans CCl_4, CS_2 et C_2Cl_4. Les sels d'acridinium ont été examinés à l'état solide; de plus le composé AH^+Br^- a été observé en solution aqueuse afin de déterminer l'état de polarisation des raies. La région 2 900-3 200 cm^{-1}, très difficile à obtenir, a été étudiée de plus avec un appareil CODERG de type ITERAMAN équipé d'un laser à Argon ionisé (4 848 cm^{-1}), THOMPSON; seul le spectre de l'acridine en solution a pu être obtenu, les composés solides se décomposant rapidement sous l'effet du rayonnement.

Aucune correction tenant compte de la fonction d'appareil n'a été apportée à la mesure des intensités des raies; dans le domaine 1 700-100 cm^{-1} la comparaison déduite des intensités observées est approximativement valable. L'état de polarisation des raies a été évalué en mesurant l'intensité de la lumière diffusée pour 2 directions perpendiculaires de polarisation de la lumière incidente; afin de rendre les mesures indépendantes des propriétés polarisantes du spectromètre, la lumière diffusée est rendue circulaire au moyen d'une lame quart-d'onde; seule la composante parallèle à la fente de l'appareil est enregistrée; aucune correction n'a été apportée et nous avons considéré comme polarisée une raie dont le rapport des intensités est inférieur ou égal à 0,5.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. BRIGODIOT et J. M. LEBAS. — *C.R.*, 1969, **51**, 268.
(2) M. BRIGODIOT et J. M. LEBAS. — *Spectrochim. Acta*, 1971, **27** *A*, 1315.
(3) M. BRIGODIOT et J. M. LEBAS. — *Spectrochim. Acta*, 1971, **27** *A*, 1325.
(4) R. FOGLIZZO et A. NOVAK. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 1539; *J. chem. Phys.*, 1969, **50**, 5366.
R. FOGLIZZO. — *Thèse*, Paris, 1970, n° AO 2787, CNRS, 15, quai Anatole France, Paris 7e.
(5) A. LAUTIE et A. NOVAK. — *J. Chim. phys.*, 1971, **68**, 1492.
A. LAUTIE. — *Thèse*, Paris, 1971, n° AO 5142, CNRS, 15, quai Anatole France, Paris 7e.
(6) J. M. LEBAS et M. L. JOSIEN. — *a*) *Adv. Mol. Spect.*, 1962, **2**, 849; *b*) Communication Congrès Intern., *GAMS*, Lyon, 1961, **64**, 951, 1960.
(7) H. H. PERKAMPUS et F. BAUMGARTEN. — *Z. Elektrochem*, 1960, **64**, 951.
(8) O. V. FIALKOSKAYA et A. V. NEFEDOV. — *Opt. and Spect.*, 1968, **25**, 528.
(9) R. D. LOWDE, D. C. PHILLIPS et R. G. WOOD. — *Acta crystallogr.*, 1953, **6**, 553.
(10) D. C. PHILLIPS. — *Acta crystallogr.*, 1956, **9**, 237.
(11) B. RERAT. — *C.R. Acad. Sci.*, 1959, p. 249.
(12) A. BREE et R. H. KYDD. — *J. chem. Phys.*, 1969, **51**, 989.
(13) A. A. CHAFIK et R. MECKE. — *Z. Nat.*, 1968, **23**, 176.
(14) W. BUNHN, R. MECKE et K. WITT. — *Ber. Bunseng. Phys. Chem.*, 1961, **69**, 61.
(15) A. BREE et R. A. KYDD. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 5319.
(16) A. BREE et R. A. KYDD. — *Chem. Phys. Letters*, 1969, **3**, 357.
(17) C. VIVES. — *Thèse ing. doct.*, Paris, 1966.
(18) S. CASTELLANO, H. GUNTHER et S. EBERSOLE. — *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 4166.
(19) B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, 1952.

Appendice.

Fréquences infrarouges et RAMAN des chlorures d'acridinium à l'état solide et à la température ordinaire.

Δ, Fréquence observée à froid uniquement.

( ) Intensités relatives arpportées à 100 pour la raie ou la bande la plus intense.

Chlorure d'acridinium AH^+Cl^-.

IR : 102 Δ γC — C (N), B_1; 174 (F) ν NH ... X; 248 (10) δC — C (N), A_1; 275 (< 5) γC — C (N), B_1; 399 (< 5) c, A_1; 411 (< 5) δC — C (N), B_2; 460 ép 16*b*, A_2; 469 (45) 16*b*, B_1, 492 (5); 525 (< 5) *c'*, B_2; 565 (< 5) 16*a*, B_1; 599 (40) *c*, B_2; 609 (< 5); 614 (25) δC — C (N), A_1; 659 (15) *c'*, A_1; 731 Δ; 740 (100) 11, B_1; 757 (36) *d*, A_1; 773 (27) 4, B_1; 780 (< 5) 4, A_2; 824 (5) *d*, B_2; 849 (5) 10*b*, B_1; 864 (< 5) 10*b*, A_2; 898 (35) γC — H, B_1; 901 Δ *d'*, A_1; 919 (< 5) *d'*, B_2; 943 (30) γN — H, B_1; 956 (5) 17*b*, A_2; 962 (5) 5, A_2; 971 ép 5, B_1; 979 (50) 17*b*, B_1; 1 010 (< 5) 18*b*, A_1; 1 055 (< 5); 1 120 ép δC — H, B_2; 1 133 ép, 15, B_2; 1 145 (30) 9*b*, A_1; 1 150 ép; 1 168 (< 5) 15, A_1; 1 188 (15) 9*b*, B_2; 1 220 (< 5) ou 1 240 (< 5) 3, B_2; 1 225 (< 5), 1 373 (8) *e*, A_1; 1 290 (60) 3, A_1; 1 317 (25) *e'*, A_1; 1 340 (< 5); 1 352 (< 5) *e'*, B_2; 1 381 (20)*e*, B_2; 1 402 (45) 14 A_1 + 14, B_2; 1 419 (15) δN — H, B_2; 1 466 (65) 19*a*, A_1; 1 472 (45) 19*b*, B_2; 1 482 (10) 19*b*, A_1; 1 540 (< 5); 1 564 (< 5) 19*a*, B_2; 1 587 (40) 8*a*, B_2; 1 599 (5) 8*a*, B_2; 1 642 (70) 8*b*, B_2; 1 627 ép 8*b*, A_1; 1 790 ép, 1 815 ép; 1 860 ép, 1 905 (20), 1 915 (20), 2 050 ép, 2 340 ép, large, 2 410 (70) large, ν NH, 2 600 ép, 3 005 (20), 3 052 (10).

R : 165 (5), 402 (45) *c*, A_1; 411 (25) δC — C (N), B_2; 466 (< 5) 16*b*, B_1; 493 (< 5); 525 (10) *c'*, B_2; 616 (10) δC — C (N), A_1; 766 (25) *d*, A_2; 825 (< 5) *d*, B_2; 897 (< 5) γC — H, B_1; 954 (< 5) 17*b*, A_2; 975 (< 5) 17*b*, B_1; 1 008 (8) 18*b*, A_1; 1 015 (5); 1 120 (< 5) δC — H, B_2; 1 178 (10) 15, A_1; 1 192 (5) 9*b*, B_2; 1 220 (< 5) ou 1 240 (< 5), 3, B_2; 1 280 (20) *e*, A_2; 1 291 (15) 3, A_1; 1 312 (< 5) *e'*, A_1; 1 341 (< 5), 1 378 (< 5) *e*, B_2; 1 405 (100) 14, A_1; 1 415 ép, 1 489 (15) 19*b*, A_1,

1 562 (< 5) 19*a*, B_2; 1 586 (25) 8*a*, A_1; 1 626 (< 5) 8*b*, B_2; 1 640 (5) 8*b*, B_2; 3 058 (< 1) νC — H.

Chlorure d'acridinium AD^+Cl^-.

IR: 102 Δ γC — C(N) B_2, 174 (F) νND ... X; 247 (10) δC — C (N), A_1; 272 (< 5) γC — C (N), B_1; 368 (< 5) *c*, A_1; 409 (< 5) δC — C (N), B_2; 460 (65) 16*b*, B_1; 465 ép, 16*b*, A_2; 522 (< 5) *c'*, B_2; 562 (< 5) 16*a*, A_2; 596 (50) *c*, B_2; 609 (30) δC — C, A_1; 656 (15) *c'*, A_1; 699 (5), 741 ép, γND, B_1; 748 (100) 11, B_1; 761 (50) *d*, A_1; 780 (80) 4, B_1; 807 (5) *d*, B_2; 853 (25) 10*b*, B_1; 865 (20) 10*b*, A_2; 897 (60) γC — H + *d'*, B_2; 911 (< 5) *d'*, B_2 946 (20) γN — H restant; 959 (< 5) 17*b*, A_2; 970 ép 5, A_2; 975 (40) 17*b*, B_1; 1 010 (5) 18*b*, A_1; 1 050 (20) δN — D, B_2; 1 120 (5), δC — H, B_2; 1 147 (20), A_1; 1 152 (20) 15, B_2; 1 169 (10) 15, A_1; 1 188 (20) 9*b*, B_2; 1 207 (< 5); 1 260 (10) 3, B_2; 1 289 (70) 3, A_1; 1 315 (40)*e'*, A_1; 1 337 (< 5)*e'*, B_2; 1 381 ép; 1 388 (< 5) *e*, B_2; 1 405 (50) 14 A_2 + 14 B_2, 1 415 (< 5) δN — H restant; 1 448 (30) 19*b*, B_2; 1 465 (50) 19*a*, A_1; 1 481 (10) 19*b*, A_1; 1 538 (40) 19*a*, B_2; 1 560 (10) 8*a*, B_2; 1 572 (20) 8*a*, A_1; 1 580 ép; 1 625 (100) 8*b*, A_1; 1 640 (5) 8*b*, B_2; 1 745 ép, 1 855 (~ 50), 1 890 (~ 50), 1 905 (~ 60) νN — D; 1 925 ép; 1 967 ép; 2 060 (< 5), 2 075 (< 5), 2 115 (10), 2 300 large, N — H restant, 2 850 (< 50), 2 925 (< 50), 2 990 (~ 50), 3 010 ép, 3 040 (~ 20).

R: 402 (70) *c*, A_2; 409 (30) δC — C (N), B_2; 467 (15) 16*b*, A_2; 520 (25) *c'*, B_2; 563 (< 5) 16*a*, B_1; 612 (10) δC — C (N), A_1; 752 (25) *d*, A_1; 954 (< 5) 17*b*, A_2; 1 008 (10) 18*b*, A_1; 1 142 (< 5) 9*b*, A_1; 1 180 (20) 15, A_1; 1 193 (20) 9*b*, B_2; 1 277 (10) *e*, A_1; 1 290 (30) 3, A_2; 1 343 (< 5) *e'*, B_2; 1 403 (100) 14, A_1; 1 448 (< 5) 19*b*, B_2; 1 489 (25) 19*b*, A_1; 1 582 (40) 8*a*, B_2; 1 626 (20) 8*b*, A_1.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2e trimestre 1972. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT. *Imprimé en France.*